

	Type	L #	Hits	Search Text	DBs	Time Stamp
1	BRS	L1	9	422/168.ccls.	US-PGP UB	2001/11/20 11:04
2	BRS	L2	7	422/169.ccls.	US-PGP UB	2001/11/20 11:05
3	BRS	L3	24	422/177.ccls.	US-PGP UB	2001/11/20 11:07
4	BRS	L4	2	422/181.ccls.	US-PGP UB	2001/11/20 11:07
5	BRS	L5	15	423/210.ccls.	US-PGP UB	2001/11/20 11:09
6	BRS	L6	2	423/240r.ccls.	US-PGP UB	2001/11/20 11:09
7	BRS	L7	1	423/245.1.ccls.	US-PGP UB	2001/11/20 11:09

EAST SEARCH FOR 09-463,961 for Nov 20, 2001

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jan 31, 2001

DERWENT-ACC-NO: 1997-173672

DERWENT-WEEK: 200109

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Treatment of waste gas generated in prodn. of semiconductors - comprises contacting gas with washing soln. with pH control, contacting with water and introducing into absorbing tower

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

EBARA CORP

EBAR

PRIORITY-DATA: 1995JP-0213962 (August 1, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3129945 B2	January 31, 2001		005	B01D053/68
<u>JP 09038463 A</u>	February 10, 1997		005	B01D053/68

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 3129945B2	August 1, 1995	1995JP-0213962	
JP 3129945B2		JP 9038463	Previous Publ.
JP 09038463A	August 1, 1995	1995JP-0213962	

INT-CL (IPC): B01D 53/68; B01J 20/06; B01J 20/20; B01J 41/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09038463A

BASIC-ABSTRACT:

To remove harmful components in a waste gas generated in the prodn. of semiconductors, the gas is contacted with a washing soln. with a pH controlled to 8-10 by NH₃ and/or quat. ammonium hydroxide, then with water, and introduced into an absorbing tower filled with a reagent for removing the remaining harmful components.

ADVANTAGE - As the reagent is required in a reduced amt., the running cost is reduced.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/4

TITLE-TERMS: TREAT WASTE GAS GENERATE PRODUCE SEMICONDUCTOR COMPRISE CONTACT GAS WASHING SOLUTION PH CONTROL CONTACT WATER INTRODUCING ABSORB TOWER

DERWENT-CLASS: J01 L03 U11

CPI-CODES: J01-E02A1; L04-X;

EPI-CODES: U11-C15Q;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1534U; 1713U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-38463

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D	53/68		B 0 1 D 53/34	1 3 4 A
B 0 1 J	20/06		B 0 1 J 20/06	Z
	20/20		20/20	C
	41/04		41/04	Z
			B 0 1 D 53/34	1 3 4 C
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 5 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-213962

(22) 出願日 平成7年(1995)8月1日

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 京谷 敬史

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72) 発明者 岡安 康次

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72) 発明者 森 洋一

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(74) 代理人 弁理士 吉嶺 桂 (外1名)

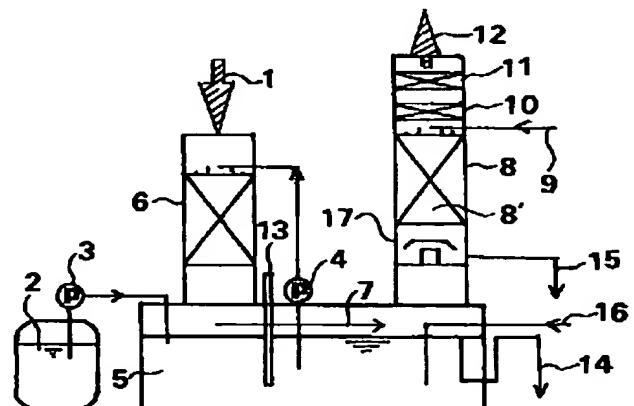
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体製造排ガスの処理方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ金属による半導体製造環境の汚染を起すことなく、排ガス中の有害成分の除去率を高く保つことができ、また、ランニングコストが安価な半導体製造排ガスの処理方法を提供する。

【解決手段】 半導体製造排ガスから有害成分を除去する処理方法において、前記排ガス1を、アンモニア及び／又は水酸化第四アンモニウム2でpH8から10に調整した洗浄液5と接触させた後、水9と接触8せしめ、さらに残存成分を除去する薬剤を充填した吸着塔11に導入して処理することとしたものであり、前記吸着塔に充填する薬剤は、アルカリ添着活性炭、金属酸化物又はイオン交換樹脂の一種以上から選ばれることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体製造排ガスから有害成分を除去する処理方法において、前記排ガスを、アンモニア及び／又は水酸化第四アンモニウムでpH8から10に調整した洗浄液と接触させた後、水と接触せしめ、さらに残存成分を除去する薬剤を充填した吸着塔に導入して処理することを特徴とする半導体製造排ガスの処理方法。

【請求項2】 前記吸着塔に充填する薬剤は、アルカリ添着活性炭、金属酸化物又はイオン交換樹脂の一種以上から選ばれることを特徴とする請求項1記載の半導体製造排ガスの処理方法。

【請求項3】 前記金属酸化物は、Cu、Mn、Fe又はZnの酸化物の一種以上から選ばれ、イオン交換樹脂は第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項2記載の半導体製造排ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体製造排ガスの処理方法に係り、特に、湿式と乾式の処理方式を組合せた半導体製造排ガスの処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在の半導体製造産業では、シリコンウェハのドライエッチング及びチャンバークリーニングなどの工程でエッチャントとして CF_4 、 CHF_3 、 C_2F_6 、 Cl_2 、 HBr 、 HCl 、 BCl_3 、 ClF_3 などが使用されている。これらの工程の排ガスには、上記の未反応のエッチャントの他、 F_2 、 HF 、 HCl 、 SiF_4 、 SiCl_4 などの分解生成物も含まれており、そのまま排出することができないものなので、除害装置により有害成分を除去した後排出されている。除害装置には大きく分けて、固体吸着剤を用いる乾式のものと、薬液を用いる湿式のものとがあるが、これらの従来の半導体製造排ガスの除害装置には次のような問題点がある。

【0003】即ち、乾式では一般に処理性能が高く、除害出口の有害成分濃度を作業環境許容濃度以下にすることができ、以下に示すような問題点がある。

(1) 固体吸着剤が消耗する毎に交換する必要があり、ランニングコストが高い。

(2) 有害物を固体吸着剤に高濃度に濃縮するので、発熱などのトラブルが起こる場合がある。

(3) 使用済み吸着剤は有害物を高濃度吸着しているので、処理に手間とコストがかかる。これもランニングコストを高くする要因となる。

【0004】また、湿式の場合は、一般にランニングコストは安価であるが、次のような問題点がある。

(1) 一般に処理性能が低い。除害出口の有害成分濃度を作業環境許容濃度以下にすることが難しい場合がある。

(2) 処理性能を高めるために、薬液として NaOH や KOH の水溶液がよく用いられる。しかし、Na、Kなどのアルカリ金属元素が極微量でもシリコンウェハに付着すると、このシリコンウェハから作られた半導体デバイスの誤動作の原因となることがあり好ましくない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解消し、アルカリ金属による半導体製造環境の汚染を起こすことなく、排ガス中の有害成分の除去率を高く保つことができ、また、ランニングコストが安価な半導体製造排ガスの処理方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、半導体製造排ガスから有害成分を除去する処理方法において、前記排ガスを、アンモニア及び／又は水酸化第四アンモニウムでpH8から10に調整した洗浄液と接触させた後、水と接触せしめ、さらに残存成分を除去する薬剤を充填した吸着塔に導入して処理することとしたものである。前記処理方法において、吸着塔に充填する薬剤は、アルカリ添着活性炭、金属酸化物又はイオン交換樹脂の一種以上から選ばれるのがよい。このように、本発明では、半導体製造排ガスを、①アンモニア又は②水酸化第四アンモニウム又は③アンモニアと水酸化第四アンモニウムの混合物でpH8から10望ましくはpH8.5から9.5に調整した洗浄液と接触せしめ有害成分を除去する方法において、洗浄液と接触した後のガスを水と接触せしめ、さらに適当な薬剤を充填した吸着塔に導いて残存成分の処理を行うことを特徴とする半導体製造排ガスの処理方法としたものである。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明の処理方法を図1に示す処理フロー図に従って説明する。図1において、半導体製造排ガス1は、まずアンモニア及び／又は水酸化第四アンモニウムの溶液2でpH8から10望ましくはpH8.5から9.5に調整した洗浄液5と適当な気液接触装置6で接触する。洗浄液5は循環ポンプ4によって系内を循環している。ここで大部分の酸性成分は洗浄液5に吸収除去される。気液接触装置6から出たガス7には主に、(a)除去しきれなかった SiF_4 、 N_2O 、 Cl_2 などの酸性成分、(b)洗浄液から気散するアンモニアあるいはアミン、(c)排ガス中のハロゲンガスとアンモニア又は第四アンモニウムが反応して生ずるクロラミンなどが含まれている。

【0008】そこで、適当な気液接触装置8で水9と接触し、続いてデミスタ10で液滴が除去される。気液接触後の水は気液分離部17でガスと分離され排水管15から排出される。ここで(b)アンモニア又はアミンはほとんど吸収され作業環境許容濃度以下になるが、

(a) 除去しきれなかった SiF_4 、 NO_2 、 Cl_2 などの酸性成分、及び(c)クロラミンなどの一部はなお残留する。これを適当な薬剤を充填した吸着塔11で吸着処理したのち、処理ガス12として装置から排出する。

【0009】洗浄液5は循環使用されるので、処理により消費され除去効率が低下する。そこでpH電極13で常時pHを測定し、規定のpH(pH8望ましくは8.5)を下回った場合には薬液注入ポンプ3により、アンモニア及び/又は水酸化第四アンモニウムの溶液2を洗浄液に注入する。また、排ガス中の酸性成分とアンモニア又は水酸化第四アンモニウムの反応生成物が洗浄液中に蓄積し、除去率の低下や生成物の析出を起こすので、一定量の水16を添加しながら同量の洗浄液をオーバーフロー管14から排出して、生成物の蓄積を防ぐ。ここで添加する水には、気液分離部17で分離した水を用いても良い。気液接触装置6及び8は、充分な気液接触効率を得ることができるものならば、いかなる形式のものでもかまわない。

【0010】アンモニアは通常市販されている25%の水溶液を用いても良いし、これを適当に希釈したものでもかまわない。水酸化第四アンモニウムとしては、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド(TMAH)やコリンの水酸化物などの強アルカリ性を有するものを用いることができる。吸着塔に充填する薬剤としては、

(A) アルカリ添着活性炭、(B) Cu, Mn, Fe, Znなどの金属元素の酸化物から選ばれた1種以上の金属酸化物、(C) 第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂が使用できる。(A) アルカリ添着活性炭は SiF_4 、 NO_2 、 Cl_2 、 NH_2Cl などの除去に効果があり、(B) 金属酸化物は SiF_4 、 NO_2 、 NH_2Cl などの除去に効果があり、また、(C) 第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂は SiF_4 、 Cl_2 、 NH_2Cl などの除去に効果がある。

【0011】

*

	Cl_2	F_2	NO_2	SiF_4	NH_3	NH_2Cl
除 害 入 口	5000	1400	70	2000	<1	—
ジェットスクラバー出口	5	2	4	7	2300	200
水スクラバー出口	0.8	<1	2	2.5	<1	10
活性炭塔出口	<0.2	<1	<1	<1	<1	<0.2

濃度の単位はいずれもppm

排ガスに含まれていた Cl_2 、 F_2 、 NO_2 、 SiF_4 ※界以下の濃度になっている。また処理過程で発生するNは、各処理を経て次第に処理され、活性炭出口で検出限※50 H_3 、 NH_2Cl のような成分も、活性炭出口で検出限

*【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

図2に本発明を実施するための実験装置の全体構成図を示す。この図2で、半導体製造用ドライエッチング装置の半導体製造排ガス1を導入し、処理を行った。排ガスの流量は10リットル/minである。

【0012】半導体製造排ガス1は、まずアンモニアでpH8.5～9.5に調整された洗浄液5とジェットスクラバー6において接触させられる。ここで噴霧される洗浄液の流量は50リットル/minとした。ジェットスクラバー6から出たガス7は、充填塔スクラバー8で水9と向流接触させられる。水9の流量は10リットル/min、充填塔の内径は300mmφ、塔高250mmとし、充填物には径10mmの磁製ラシヒリング8'を用いた。充填塔から出たガスをデミスター10に通しミスト除去した後に活性炭吸着塔11で吸着処理し、処理ガス12として装置から排出する。活性炭吸着塔11の内径は300mmφ、塔高200mmとし、8～24 meshのアルカリ添着活性炭を充填した。

【0013】洗浄液5のpHをpH電極13で常時測定し、pHが9.00を下回った場合には薬液注入ポンプ3により、25v/v%濃度のアンモニア水2を洗浄液に注入する。洗浄液中の生成物の蓄積を防ぐために、気液分離部17の計量升から0.5リットル/minの水16を循環液5に流下させながら同量の洗浄液をオーバーフロー管14より排出した。以上のような条件で排ガス処理を行い、(1)除害入口、(2)ジェットスクラバー出口、(3)水スクラバー出口、(4)活性炭塔出口の4ヶ所のガスを採取しその組成を分析した。この結果を表1に示す。

【0014】

【表1】

5

6

界以下の濃度になっている。

【0015】実施例2

実施例1と同一条件で処理を行い、一定時間毎に活性炭塔出口の成分を分析すると共に、5時間処理を行う毎に25wt%アンモニア水の消費量を測定した。この時の除害入口ガス成分を表2に示す。処理を通算3000時*

*間行ったが、その間活性炭塔出口の Cl_2 、 F_2 、 NO_2 、 SiF_4 、 NH_3 及び NH_2Cl 濃度はいずれも検出限界以下であった。この間の25% NH_3 水の累計使用量を図3に示す。

【表2】

表2 実施例2の除害入口成分

	Cl_2	F_2	NO_2	SiF_4
濃度 (ppm)	6000	1100	80	1500

【0016】実施例3

実施例1で使用したアルカリ添着活性炭に代えて、 Cu 、 Mn を主体とする金属酸化物と第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂を使用した。これらの薬剤を充填した吸着塔を図4に示す。吸着塔21の内径は300mmφ、塔高は250mmである。ここに Cu 、 Mn を主体とする粒径8~24meshに破碎した金属酸化物23と粒径16~32meshに破碎した第四アンモニウム基を有する陰イオン交換樹脂22を充填した。これらの薬剤の充填量は金属酸化物10.6リットルと陰※

※イオン交換樹脂7.1リットルとし、充填層高はそれぞれ150mm、100mmとした。この充填塔の金属酸化物23側からデミスタからのガス24を導入し、陰イオン交換樹脂22側から処理ガス25を取り出す構造となっている。吸着塔以外の諸条件は実施例1と同一である。以上のような条件で排ガス処理を行い、4ヶ所のガスを採取しその組成を分析した。その結果を表3に示す。

【0017】

【表3】

	Cl_2	F_2	NO_2	SiF_4	NH_3	NH_2Cl
除 害 入 口	4000	2400	90	1300	<1	—
ジェットスクラパー出口	10	4	5	12	3200	120
水スクラパー出口	1.2	<1	2	1	<1	8
活性炭塔出口	<0.2	<1	<1	<1	<1	<0.2

濃度の単位はいずれもppm

排ガスに含まれていた Cl_2 、 F_2 、 NO_2 、 SiF_4 は、各処理を経て次第に処理され、活性炭出口で検出限界以下の濃度になっている。また処理過程で発生する NH_3 、 NH_2Cl のような成分も、活性炭出口で検出限界以下の濃度になっている。

【0018】

【発明の効果】上記のように本発明方法では、3種類の処理を組み合わせることにより、除害出口の有害成分濃度を作業環境許容濃度以下にすることができる。また排ガスは、前段の2回の気液接触によって大部分の酸性成分を除去した上で、最終段の薬剤吸着塔に導かれるので、吸着塔にかかる負荷が軽い。このため、次の効果を奏することができる。

(1) 薬剤の量は乾式の場合に比べて少量でよく、交換頻度も少なく済み、ランニングコストが低廉となる。★50

★(2) 薬剤に濃縮される有害物は少量であるので、発熱などのトラブルが起こりにくく、使用済み薬剤の安定化も容易である。

【0019】加えて、 KOH や NaOH を洗浄液中に含まないので、 Na 、 K などのアルカリ金属元素がシリコンウェハを汚染する可能性が無い。このため本方式を用いた除害装置は、半導体製造の現場に置くことができ、次のようなメリットが生じる。

(1) 有害ガス発生源の直近で除害が行えるため、有害ガスを遠方に送る必要がなく、他の有害ガスとの混触を防ぐことができる。これにより、作業環境の安全性を向上することができる。

(2) 作業者が除害装置の状態チェックやメンテナンスを行うことが容易となる。

【図面の簡単な説明】

7

【図1】本発明の処理方法に用いる処理フローの全体構成図。

【図2】実施例に用いた装置の処理フローの全体構成図。

【図3】実施例2で用いたNH₃水の累計使用量を示すグラフ。

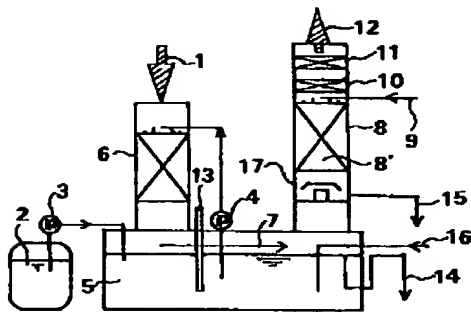
【図4】実施例3で用いた吸着塔の構成図。

【符号の説明】

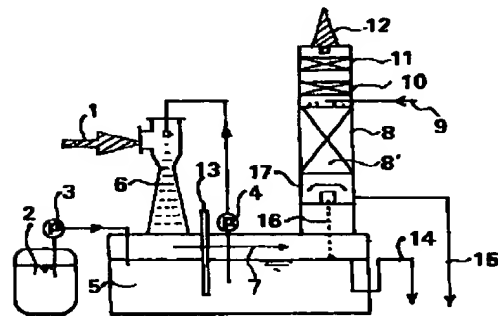
8

1：半導体製造排ガス、2：アンモニア溶液及び／又は水酸化第四アンモニウム溶液、3、4：ポンプ、5：洗浄液、6、8：気液接触装置、7：ガス流れ、9：水、10：デミスタ、11：吸着塔、12：処理ガス、13：pH電極、14：オーバーフロー管、15：排水管、16：水導入管、17：気液分離部、21：吸着塔、22：陰イオン交換樹脂、23：金属酸化物、24：ガス導入口、25：処理ガス排出口

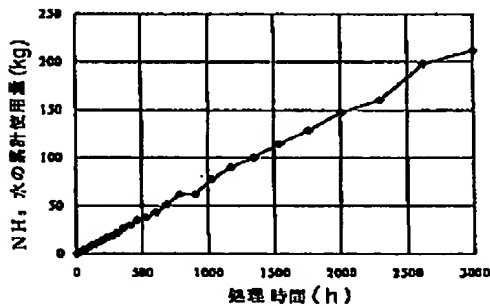
【図1】



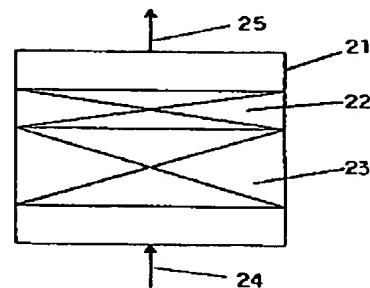
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 忠男
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

(72)発明者 飯尾 泰洋
東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社
荏原製作所内

WEST**End of Result Set**

Generate Collection

L3: Entry 2 of 2

File: DWPI

Oct 15, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1994-362720

DERWENT-WEEK: 199746

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Treatment of gas discharged from dry etching process - by washing with tetra:methyl ammonium sulphite contg. tetra:methyl ammonium hydroxide or carbonate

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SHOWA DENKO KK

SHOW

PRIORITY-DATA: 1993JP-0098461 (March 31, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2663326 B2	October 15, 1997		004	B01D053/68
<u>JP 06285332 A</u>	October 11, 1994		004	B01D053/34

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 2663326B2	March 31, 1993	1993JP-0098461	
JP 2663326B2		JP 6285332	Previous Publ.
JP06285332A	March 31, 1993	1993JP-0098461	

INT-CL (IPC): B01D 53/34; B01D 53/68; B01D 53/77; C23F 4/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP06285332A

BASIC-ABSTRACT:

Gas contg. halogen discharged from dry etching process is washed with tetramethyl ammonium sulphite soln. contg. tetramethyl ammonium hydroxide and/or tetra methyl ammonium carbonate.

USE/ADVANTAGE - Exhaust gas contg. halogen or oxidative gas is removed simply and at low cost by this method.

In an example, discharged gas contg. 1400 ppm. NO₂, 1000 ppm. O₃ and 5000 ppm. SiF₄ is diluted with N₂ and washed with an aq. soln. contg. 0.3 mol/l. ((CH₃(4N)2SO₃ and 2.3 mol/l. (CH₃)₄NOH in countercurrent mode to provide almost complete purification.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: TREAT GAS DISCHARGE DRY ETCH PROCESS WASHING TETRA METHYL AMMONIUM SULPHITE CONTAIN TETRA METHYL AMMONIUM HYDROXIDE CARBONATE

DERWENT-CLASS: E16 E36 J01 L03

CPI-CODES: E10-A22G; E11-Q02; E31-B03; E31-D03; E31-H02; E31-P04; E31-P06B; J01-E02A1; L04-C07B;

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-285332

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/34	1 3 4 Z			
	Z A B			
C 2 3 F 4/00	Z A B A	8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-98461

(22)出願日 平成5年(1993)3月31日

(71)出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72)発明者 柏田 邦夫

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社川崎工場内

(72)発明者 跡辺 仁志

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社川崎工場内

(72)発明者 金子 虎一

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社川崎工場内

(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ドライエッチング排ガスの処理方法

(57)【要約】

【目的】 フッ素系、塩素系、臭素系ガスを用いるドライエッチング排ガス中の毒性ガスあるいは安全上問題となる酸性および酸化性ガスを一段の洗浄によって除去することができるドライエッチング排ガスの処理方法を開発する。

【構成】 ハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法において、ドライエッチング排ガスを亜硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液にテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドおよび／または(重)炭酸テトラメチルアンモニウムを加えた混合水溶液で洗浄することを特徴とするドライエッチング排ガスの処理方法により目的を達成できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法において、ドライエッチング排ガスを亜硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液にテトラメチルアンモニウムヒドロオキシドおよび／または

(重)炭酸テトラメチルアンモニウムを加えた混合水溶液で洗浄することを特徴とするドライエッチング排ガスの処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はドライエッチング排ガスの処理方法に関するものであり、さらに詳しくは主としてフッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】近年、集積回路の高集積化は高まるばかりで、そのエッチング工程はほとんどウェットエッチングからドライエッチングにかわり、ドライエッチング技術も微細加工化に向けて技術革新が活発に行われている。一方、地球環境問題および半導体工場の安全に対する取り組みが活発になり、ドライエッチングなどに使用される毒性ガスやプラズマプロセスで発生する毒性ガスなどは局所で除去する乾式除害装置が普及してきている。

【0003】ドライエッチングに用いられるハロゲン系ガスの内、フッ素ガスとしては CF_4 、 C_2F_6 、 C_3F_8 、 SF_6 などが挙げられ、塩素系ガスとしては Cl_2 、 HCl 、 BCl_3 、 ClF_3 などが挙げられ、臭素系ガスとしては HBr 、 Br_2 などが挙げられる。これらのハロゲン系ガスは単独あるいは二種以上の混合ガスとして用いられ、さらに O_2 、 H_2 、 N_2 などのガスを添加し、混合ガスとして用いられる。ドライエッチングに使用されたこれらのガスは装置内でプラズマ化されるため化学反応によって変化し、ほとんどの場合、種々の毒性ガスや安全上問題となるガスを含んで排出される。

【0004】これらのガスとしては、 F_2 、 COF_2 、 HF 、 SiF_4 、 SF_4 、 NO 、 NO_2 、 O_3 、 NCl_3 、 NBr_3 などがあり、このうち安全上問題となるガスとしては、プラスチック材料およびパラフィン系オイルなどと反応する NO_x 、 O_3 、 F_2 、およびそれ自体が爆発性物質である NCl_3 、 NBr_3 がある。特に NO_x はパラフィン系オイルと反応して硝酸エステルなどの爆発性化合物を生成する。フッ素系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法として、排ガスを亜硫酸塩水溶液にアンモニア水などを加えた混合水溶液で洗浄する方法が提案されているが(特公平1-49532号公報)、フッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理には未だ改良の余地がある。このように上記排ガスの処

理について、安全対策を考慮した除去方法は提案されておらず、現に吸着などを利用した乾式除去装置において爆発事故があったことが報告されている。半導体工場に適用可能な処理方法を早急に開発することが望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】除去を必要とする排ガス成分は、大別すると HF 、 SiF_4 、 COF_2 、 SF_4 などの酸性ガスと、 O_3 、 F_2 、 NO_x 、 NCl_3 、 NBr_3 などの酸化性ガスとに分類され、処理方法としては、吸着法、気相触媒反応法、湿式法などがある。しかし排ガス成分を考慮した場合、吸着法は危険物質が濃縮されるため、安全上採用が難しく又気相触媒反応法は費用がかかり経済性の面で難点がある。

【0006】アルカリ金属類を含有した吸収液を用いた湿式法もあるが、半導体工場では Na などのアルカリ金属類はデバイスに対する金属汚染の中でも最もきらわれる金属類であり、半導体工場内でのこれらアルカリ金属類を用いた処理方法は採用されないのが実情である。本発明の目的は、主としてフッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法であって、半導体工場内で問題となるアルカリ金属類を用いず、地球環境問題および安全対策を考慮した、半導体工場に適用可能な経済的な処理方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の点に鑑み、アルカリ金属類を用いない湿式法について鋭意研究を重ねた結果、アルカリ性を有するテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド溶液およびその(重)炭酸塩溶液による洗浄により酸性ガスが効率よく除去され、またテトラメチルアンモニウムの亜硫酸塩溶液による洗浄が酸化性ガスの除去に極めて有効であることを見出して本発明をなすに至った。

【0008】本発明は、ハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガスの処理方法において、ドライエッチング排ガスを亜硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液にテトラメチルアンモニウムヒドロオキシドおよび／または(重)炭酸テトラメチルアンモニウムを加えた混合水溶液で洗浄することを特徴とするドライエッチング排ガスの処理方法である。

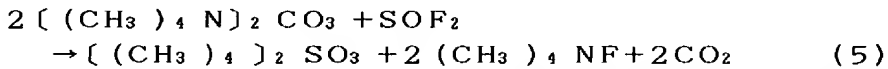
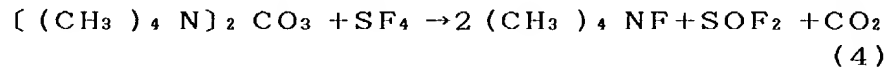
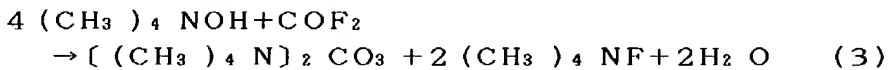
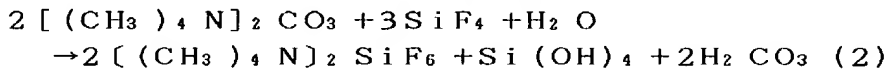
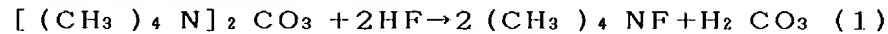
【0009】以下本発明を詳細に説明する。本発明においては、上記のように半導体工場ではアルカリ金属、アルカリ土類金属が忌避されるためアルカリ源としてテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド〔 $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 〕水溶液(以下TMHと略す)および／または(重)炭酸テトラメチルアンモニウム〔 $(\text{CH}_3)_4\text{N}_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NHCO}_3$ 〕を用い、それらを亜硫酸塩水溶液に混合した混合水溶液を洗浄液として使用する。亜硫酸塩としてはアルカリ金属、アルカリ土

3

4

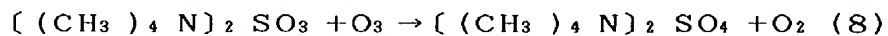
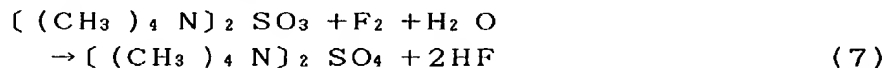
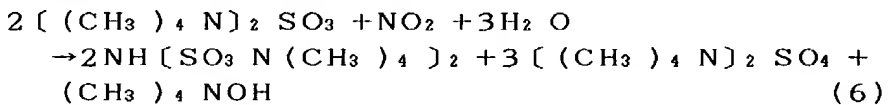
類金属以外の亜硫酸塩を用いることができるが、特に亜硫酸テトラメチルアンモニウム $[(CH_3)_4N]_2SO_3$ が好ましい。

【0010】TMH、 $[(CH_3)_4N]_2CO_3$ 、 $(CH_3)_4NHCO_3$ を含んだ $[(CH_3)_4N]_2SO_3$ 水溶液は、pH5以上、好ましくはpH8以上に調整される。上記成分の濃度は排ガス成分によって異なるが、およそ、 SO_3^{2-} 濃度：0.1~2mol/リットル、 CO_3^{2-} 濃度：0.1~2mol/リットル、 $(CH_3)_4NOH$ ：0.1~3.0mol/リットル 10 の範囲に調整される。これらの範囲は厳密なものではな*



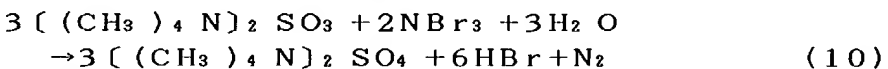
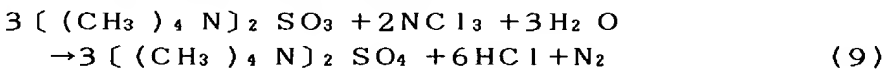
【0013】また酸化性ガス、例えば NO_x 、 F_2 、 O ※~(8)に示す式に従って反応除去される。

3 などは亜硫酸テトラメチルアンモニウムと下記(6)※



【0014】 NCI_3 、 NBr_3 などの塩素系および臭 ★応除去される。

素系排ガスは下記(9)~(10)に示す式に従って反★30



【0015】従って、本発明のTMHおよび/または(重)炭酸テトラメチルアンモニウムを含む亜硫酸テトラメチルアンモニウム水溶液によって洗浄することにより、主としてフッ素系ガス、塩素系ガス、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスをを用いるドライエッチング排ガス中に含まれる酸性または酸化性の毒性ガスや、安全上問題となるガス成分を一段の洗浄によって除去することができる。

【0016】本発明で用いる洗浄液に本発明の主旨を逸脱しない範囲で、界面活性剤、各種溶剤、pH指示薬などを配合しても差し支えない。

【0017】

【実施例】以下本発明を実施例により、具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。

(実施例1) CF_4 250ml/min、 O_2 200ml/min

*く、うす過ぎると吸収保有量が少な過ぎ、濃過ぎると吸収生成物の濃度が高くなり沈殿物などが生成し好ましくないで、適宜決めることが好ましい。また、洗浄温度は吸収速度にほとんど影響しないが、室温以上であれば問題ない。

【0011】上記排ガス成分のうち酸性ガスとして例えば、 HF 、 SiF_4 、 COF_2 、 SF_4 、 SOF_2 などは本発明の混合洗浄液中のアルカリと下記(1)~(5)に示す反応式に従って反応除去される。

【0012】

☆1/min、 N_2 50ml/minを供給しているドライエッチング装置より排出されるガス組成を分析したところ、 NO_2 1400ppm、 O_3 1000ppm、 SiF_4 5000ppmが含まれていた。排出ガスは N_2 によって希釈されており、ガス量は3リットル/minである。この排出ガスを直径200mm、充填物1Bネットリングを使用した充填高500mmの充填塔に導入し、塔頂より $[(CH_3)_4N]_2SO_3$ 0.3mol/リットル、 $(CH_3)_4NOH$ 2.2mol/リットル、pH14の水溶液を5リットル/minの速度で供給して、向流によって上記排ガスを洗浄した。出口ガス中の NO_2 1ppm以下、 O_3 0.1ppm以下、 SiF_4 1ppm以下であった。

【0018】(実施例2) CF_4 120ml/min、 O_2 20ml/minを供給しているドライエッチング装置より排出されるガス組成を分析したところ F_2 40

5

0 ppm、O₃ 500 ppm、SiF₄ 3000 ppmであった。ガス量はN₂によって希釈されており3リットル/minである。この排出ガスを直径200mm、充填物1Bネットリングを使用した充填高500mmの充填塔に導入し、塔頂より[(CH₃)₄N]₂SO₃ 0.2mol/リットル、[(CH₃)₄N]₂CO₃ 1.0mol/リットル、(CH₃)₄NOH 0.2mol/リットル、pH12の水溶液を5リットル/minの速度で供給して、向流によって上記排ガスを洗浄した。出口ガス中のF₂ 1 ppm以下、O₃ 0.1 ppm

以下、SiF₄ 1 ppmであった。
【0019】(実施例3) CF₄ 250ml/min、O₂ 200ml/min、N₂ 50ml/minを供給しているドライエッチング装置より排出されるガス組成を分析したところ、NO₂ 1400 ppm、O₃ 1000 ppm、SiF₄ 5000 ppmが含まれていた。排出ガスはN₂によって希釈されており、ガス量は3リットル/minである。この排出ガスを直径200mm、充填物1Bネットリングを使用した充填高500mmの充填塔に導入し、塔頂より[(CH₃)₄N]₂SO₃ 0.3mol/リットル、(CH₃)₄NHCO₃ 2mol/リットル、pH8.5の水溶液を5リットル/minの速度で供給して、向流によって上記排ガスを洗浄した。出口ガス中のNO₂ 1 ppm以下、O₃ 0.1 ppm以下、SiF₄ 1 ppm以下であった。

【0020】(実施例4) HBr 40ml/min、Cl₂ 40ml/min、N₂ 70ml/minを供給し

6

ているドライエッチング装置より排出されるガス組成を分析したところ、HBr、HClトータル5000 ppm、Cl₂、Br₂トータル5000 ppm、SiCl₄、SiBr₄トータル1000 ppm、NCl₃、NBr₃トータル10 ppmであった。ガス量はN₂によって希釈されており、6リットル/minである。この排出ガスを直径200mm、充填物1Bネットリングを使用した充填高500mmの充填塔に導入し、塔頂より[(CH₃)₄N]₂SO₃ 0.3mol/リットル、(CH₃)₄NOH 2.2mol/リットル、pH14の水溶液を5リットル/minの速度で供給して、向流によって上記排ガスを洗浄した。出口ガス中のHBr、HClトータル1 ppm以下、Cl₂、Br₂トータル0.1 ppm以下、NCl₃、NBr₃トータル0.1 ppm以下であった。

【0021】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の方法により、フッ素系、塩素系、臭素系ガスなどのハロゲン系ガスを用いるドライエッチング排ガス中の毒性ガスあるいは安全上問題となる酸性および酸化性ガスを一段の洗浄によって除去することができる。本発明の方法は半導体製造において好ましく使用される。本発明の方法は、半導体工場内で問題となるアルカリ金属類を用いず、地球環境問題および安全対策を考慮した経済的な処理方法であり、半導体製造において好ましく使用することができるので、その産業上の利用価値が高い。

フロントページの続き

(72)発明者 矢野 慎一

神奈川県川崎市川崎区扇町5-1 昭和電
工株式会社川崎工場内